ÜBER

DIE DARSTELLUNG UND DAS VERHALTEN

DER

HEXYLITA-, -CITRA- UND -MESACONSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

MATHEMATISCHEN UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

WILLIAM D. HOEFFKEN

AUS NORWOOD, MINN. U. S. A.

STRASSBURG

DRUCKEREI DER „STRASSB. NEUESTEN NACHR.", A.-G., VORM. H. L. KAYSER

1893.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547613_0219

SEINEN ELTERN

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET.

EINLEITUNG.

Von den drei ungesättigten Säuren, Ita-, Citra- und Mesaconsäure, zeigen die beiden letzteren sehr merkwürdige Isomerieverhältnisse, welche man sich mit Hülfe der gewöhnlichen Formeln nicht zu erklären wusste. Für die Itaconsäure wurde eine Structurverschiedenheit angenommen. Seit einer Reihe von Jahren beschäftigen sich die Chemiker mit dieser interessanten Frage, ohne dass es gelungen ist, eine allgemein befriedigende Erklärung der Isomerie der Citra- und Mesaconsäure zu geben.

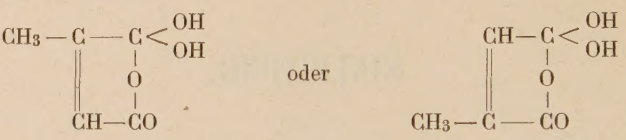
Markownikoff hielt die Mesaconsäure für ein Polymeres der Citraconsäure und suchte auf diese Weise die Isomerie zu erklären. Seine Ansicht basierte auf der geringeren Reactionsfähigkeit der Mesaconsäure, wurde aber widerlegt.

Fittig nahm an, dass die Beziehungen zwischen den beiden Säuren dieselben seien, wie zwischen der Fumar- und Maleïnsäure. Diese Annahme erwies sich als vollkommen zutreffend, denn Bischoff brachte später den Nachweis, dass die Methylfumarsäure mit der Mesaconsäure, die Methylmaleïnsäure mit der Citraconsäure, die Aethylfumarsäure und Aethylmaleïnsäure mit der Methylmesaconsäure resp. Methylcitraconsäure identisch sind.

Fittig hatte die Verschiedenheit in der Constitution der Fumarsäure und Maleïnsäure so zu erklären gesucht, dass er der ersteren eine doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen liess, während die Maleïnsäure zwei freie Valenzen

an einem Kohlenstoffatom haben sollte. In derselben Weise unterschieden sich nach ihm die Mesacon- und Citraconsäure von einander. Allein ein Teil der Chemiker sträubte sich gegen die Annahme solcher freier Valenzen.

Anschütz suchte dieselbe zu umgehen, er betrachtet die Citraconsäure als ein Dioxylacton und stellte folgende Formel dafür auf.



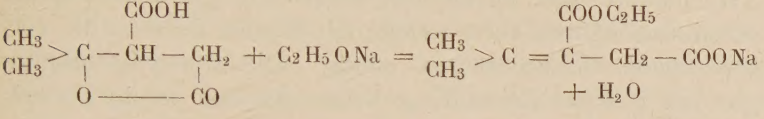
Man erklärte ferner die Isomerieverhältnisse der Citracon- und Mesaconsäure mittelst der stereochemischen Anschauung. Wie bei der Fumar- und Maleïnsäure soll auch hier die Isomerie durch die verschiedene räumliche Anordnung der Atome im Molekül bedingt sein.

Fittig unternahm mit seinen Schülern ein eingehendes Studium der Homologen der Ita-, Citra- und Mesaconsäure. Es sollte zunächst festgestellt werden, welche Eigenschaften in chemischer wie auch in physikalischer Hinsicht die substituirten Säuren gegenüber den nicht substituirten aufweisen würden. Die bis jetzt in dieser Richtung angestellten Untersuchungen haben bereits ergeben, dass die höheren substituirten Glieder interessante Verschiedenheiten zeigen, welche vielleicht zur Aufklärung der Isomerieverhältnisse beitragen dürften.

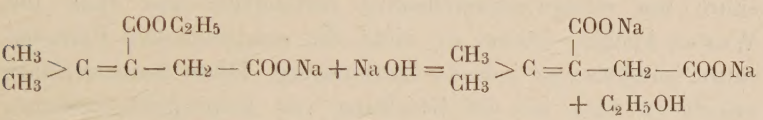
Als Ausgangsmaterial dienten bisher die substituirten Paraconsäuren. Werden diese der trockenen Destillation unterworfen, so entstehen als Hauptproducte eine einbasische ungesättigte Säure und ein mit dieser isomeres Lacton; als Nebenproducte die der Paraconsäure entsprechenden mit ihr isomeren Citra- und Itaconsäuren.

W. Roser (Ann. 220, 25) liess Natriumaethylat einwirken auf Terebinsäureester und erhielt Teraconsäure; seine Absicht war, eine dem Natracetessigester analoge Verbindung herzustellen, um zu einer substituirten Terebinsäure zu ge-

langen. Für die Einwirkung des Natriumaethylats auf den Terebinsäureester stellte er folgende Gleichung auf:



Durch Verseifen mit Natronlauge entsteht hieraus die Terebinsäure:



Diese Reaction hat sich als eine ganz allgemein stattfindende herausgestellt. Alle substituirten Itaconsäuren lassen sich durch Einwirkung von Natriumaethylat auf die substituirten Paraconsäureester und nachherige Verseifung mit Natronlauge erhalten. Auf diese Weise sind bis jetzt die Methylita- (Ann. 225, 41), die Aethylita- (Glaser, Dissert. Strbg. 1891), die Propylita- (Ann. 256, 88, 107), die Isopropylita- (Burwell, Dissert. Strbg. 1892), die Phenylita- (Ann. 256, 102), die Isobutylita- (Ann. 256, 97) und die Dimethylparaconsäure (Teraconsäure) (Ann. 208, 80) dargestellt worden.

Die substituirten Itaconsäuren gehen bei der trockenen Destillation teilweise in die entsprechenden Anhydride der Citraconsäure über und diese lagern sich unter Einwirkung von Brom und Licht in die isomeren Mesaconsäuren um.

Beim Behandeln der Homologen der Itaconsäure mit Natronlauge und bei der Reduction wurden schon Unterschiede aufgefunden. Die niederen Glieder dieser Reihe scheinen sich leichter durch Reduction in die entsprechenden substituirten Bernsteinsäuren überführen zu lassen als die höheren. So sind die Teraconsäure und die Isobutylitaconsäure nur teilweise und sehr schwer reducirbar, jedoch ist letztere jetzt fast vollständig in die Isoamylbernsteinsäure übergeführt worden (Schirmacher, Dissert. Strbg. 1892).

Mit rauchender Bromwasserstoffsäure behandelt gibt die unsubstituirte Itaconsäure eine einfachgebromte Brenzwein-

säure, aus welcher beim Kochen mit Wasser sich Paraconsäure bildet. Auf gleiche Weise gehen Aethylitaconsäure, Teraconsäure und Isobutylitaconsäure (10%) in monobromsubstituirte Säuren über, welche mit Wasser gekocht die entsprechenden Paraconsäuren geben. Die Phenylitaconsäure gibt bei gleicher Behandlung keine oder nur wenig Phenylparaconsäure.

Als Burwell (Dissert. Strbg. 1892) die Isopropylitaconsäure mit Bromwasserstoffsäure behandelte und dann mit Wasser kochte, bekam er nicht die entsprechende Paraconsäure, sondern eine isomere Lactonsäure. Diese isomere Säure erhielt er auch bei der Bereitung von Isopropylitaconsäure, bei Anwendung von conc. Salzsäure. Die Bildung dieser Säure schreibt er im ersten Fall der Wirkung der Bromwasserstoffsäure, im zweiten der conc. Salzsäure zu.

Durch die Arbeiten von Fittig und seinen Schülern sind bis jetzt von den Homologen der Citraconsäure und Mesaconsäure bekannt geworden: Methyl-, Aethyl-, Isopropyl- und Isobutylcitraconsäure und die entsprechenden Mesaconsäuren.

Demarçay hatte früher einige der Mesaconsäuren unter anderen Namen beschrieben, denselben aber infolge unrichtiger Analysen falsche Formeln beigelegt.

Er nannte sie Oxytetrin-, -pentin-, -hexin-, -heptin- und -isoheptinsäure. Ihre wahre Zusammensetzung und Constitution wurden später durch nähere Untersuchungen von anderen Chemikern erkannt.

Gorbow (Ber. XXI. Ref. 180) vermutete, dass die Oxytetrinsäure von Demarçay mit der Mesaconsäure und die Hydroxysäuren mit den substituirten Bernsteinsäuren identisch seien.

Cloëz (Bull. soc. chim. [3] 3, 602) erbrachte den Nachweis der Identität der Oxytetrinsäure mit der Mesaconsäure.

Die Versuche von Walden (Ber. XXIV. 2025) über das electrische Leitvermögen der Alkalisalze der betreffenden Säuren, wie besonders die Überführung der sogenannten Oxypentinsäure durch Destillation mit Phosphorpentoxyd in das

Anhydrid der Methylcitraconsäure haben die Frage über die Identität der Demarçay'schen Säuren mit den auf anderem Wege erhaltenen Mesaconsäuren endgiltig beantwortet.

Um die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen über die Homologen der Ita-, Citra- und Mesaconsäure zu erweitern habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Fittig es unternommen, die Hexylitaconsäure und die daraus gebildeten isomeren Säuren zu untersuchen.

Darstellung des Hexylparaconsäureesters.

Als Ausgangsmaterial wurde die schon von Schneegans (Ann. 227, 80) beschriebene Hexylparaconsäure benutzt. Dieselbe wird durch Condensation von Oenanthol mit bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid dargestellt. Nach beendeter Reaction wird das Gemisch mit Wasserdämpfen destilliert, um das nicht in Reaction getretene Oenanthol zu entfernen, hierauf der Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und mit Aether extrahiert. Dieses Extract wird auf dem Wasserbade unter Umrühren zur Verflüchtigung der Essigsäure eingedampft und die zurückbleibende braun gefärbte Säure durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt.

150 gr. Oenanthol gaben 80,33 gr. reine, bei 89° schmelzende Hexylparaconsäure.

Diese diente zur Darstellung des Hexylparaconsäureesters. Der Ester wurde nach der üblichen Methode dargestellt, indem man die Säure in der fünffachen Menge absoluten Alkohols, unter Abhaltung der Luftfeuchtigkeit löst, und mit Chlorwasserstoffgas bei 0° sättigt. Dann wird das überschüssige Salzsäuregas durch Erwärmen verflüchtigt, der Alkohol aus dem Salzbade möglichst vollständig abdestilliert, das zurückbleibende Gemisch mit kaltem Wasser versetzt und mit kohlensaurem Natrium schwach alkalisch gemacht, so dass nach tüchtigem Umschütteln die wässerige Schicht noch deutlich alkalisch reagiert.

Der Ester wurde mit Aether extrahiert. Man kann ihn mit Chlorcalcium in aetherischer Lösung trocknen, oder den Aether abdestillieren und das Wasser vorsichtig durch Destillation entfernen oder denselben über Schwefelsäure trocknen.

Bei der Destillation des Esters stieg das Thermometer allmählich auf 325° und blieb zwischen 325° und 326° stehen. Fast sämmtlicher Ester war übergegangen, ein kleiner Teil war zersetzt.

Der Ester ist eine schwer bewegliche, ölartige Flüssigkeit von fast wasserheller Farbe mit einem Stich ins Gelbe. Er ist specifisch schwerer als Wasser und darin unlöslich, mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Alkohol und Ligroïn in allen Verhältnissen mischbar.

I. 0,3061 gr. Ester gaben 0,7294 gr. CO_2 und 0,2549 gr. H_2O.
II. 0,2403 gr. Ester gaben 0,5675 gr. CO_2 und 0,1959 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{22}O_4$		Gefunden		
			I.	II.
C	64,46 %	C	64,98 %	64,40 %
H	9,09 %	H	9,24 %	9,05 %

Aus 15,60 gr. reiner Hexylparaconsäure wurden 15,83 gr. Ester erhalten, welcher zwischen 325° und 326° überdestillierte.

Darstellung der Hexylitaconsäure.

Zu einer 10%igen Lösung von Natriumaethylat, die 1,6 gr. Natrium enthielt, wurden 14,86 gr. Ester zugesetzt und das Gemisch am Rückflusskühler auf dem Wasserbade 3 Stunden lang erwärmt. Beim Mischen des Esters mit der Natriumaethylatlösung färbt sich die Masse unter Wärmeentwicklung rothbraun, und scheidet sofort einen hellgelb gefärbten Körper ab. Bei längerem Erwärmen vermehrt sich der Niederschlag.

Nach beendeter Reaction wird zunächst der Alkohol abdestilliert, das Product erkalten lassen und vorsichtig unter Abkühlung mit Wasser versetzt. Hierin löst sich der abgeschiedene Körper mit dunkelroter Farbe. Diese Lösung wird öfters mit Aether extrahiert, um eine kleine Menge von nicht in Reaction getretenem Ester zu entfernen. Alsdann wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und auf einem Drahtnetz gekocht; sobald saure Reaction eintrat, wurde wieder Natronlauge zugegeben, gekocht,

und dies wiederholt bis die Flüssigkeit alkalisch blieb. Beim Zugeben von Salzsäure nach dem Erkalten zeigte sich zunächst eine Trübung, worauf sich bald ein Oel abschied. Dieses Oel wird nur zum Teil fest. Der fest gewordene Teil kann abgesaugt werden, das Oel geht mit durch das Filter hindurch. Die Säure wurde durch Waschen mit Chloroform von Oel befreit und dann aus heissem Wasser umkrystallisiert.

Nachdem das Oel wieder wie oben mit Natronlauge behandelt worden war, konnte nochmals Säure erhalten werden. Der Rest des Oeles besteht aus etwas Hexylparaconsäure und einer anderen Säure, die nicht näher untersucht wurde.

Die so erhaltene Hexylitaconsäure ist eine in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem ziemlich leicht lösliche Verbindung. Die wässerige Lösung hat die Eigenschaft, gekocht oder geschüttelt, stark zu schäumen. Sie scheidet sich aus Wasser in Form weisser Schüppchen oder feiner seideglänzender Nadeln ab. In 102 T. Chloroform, 769 T. Benzol, 4000 T. Ligroïn und in 5263 T. Schwefelkohlenstoff ist sie löslich. Ihr Schmelzpunct liegt zwischen 129° und 130°.

I. 0,2756 gr. dieser Säure gaben 0,6230 gr. CO_2 und 0,2008 gr. H_2O.
II. 0,2040 gr. Säure gaben 0,4612 gr. CO_2 und 0,1590 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{18}O_4$		Gefunden I.	Gefunden II.
C 61,68 %	C	61,65 %	61,65 %
H 8,41 %	H	8,09 %	8,66 %

Die Analyse ergab somit Zahlen, welche gut mit den für Hexylitaconsäure berechneten übereinstimmen. Die Ausbeute an Säure betrug 74 % des angewandten Esters.

Salze der Hexylitaconsäure.

Baryumsalz.

Die Säure wurde in wässeriger Lösung mit Ammoniak neutralisiert und in der Siedhitze mit Chlorbaryum versetzt. Sogleich fiel ein weisser, voluminöser Niederschlag aus, der abfiltriert und mit heissem Wasser gut ausgewaschen wurde.

Das Salz wurde über Schwefelsäure getrocknet, hierauf auf 100°, dann auf 130° im Luftbade erhitzt. Das Gewicht des Salzes blieb nahezu constant.

I. 0,2631 gr. gaben 0,1743 gr. $BaSO_4$.
II. 0,1811 gr. bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,1198 $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{11}H_{18}O_4Ba$		Gefunden		
			I.	II.
Ba	39,25 %	Ba	38,92 %	38,89 %

Das Hexylitaconsaure Baryum ist in Wasser sehr schwer, in kaltem etwas leichter löslich als in heissem.

Calciumsalz.

Dieses Salz wurde dem Baryumsalz analog dargestellt und ist ihm sehr ähnlich. Es ist in kaltem wie heissem Wasser fast gleich schwer löslich. Das in der Hitze ausgefallene Salz enthält noch 2 Mol. Wasser.

0,2430 gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen auf 130° 0,0276 gr. H_2O und gaben 0,1146 gr. $CaSO_4$.

Berechnet für $C_{11}H_{18}O_4Ca$		Gefunden		
Ca	15,87 %	Ca	15,64 %	auf wasserfreies Salz berechnet.
$2\,H_2O$	12,50 %	$2\,H_2O$	11,35 %	

Silbersalz.

Aus der mit Ammoniak neutralisierten und bis zum Sieden erhitzten Lösung der reinen Säure schied sich auf Zusatz von salpetersaurem Silber ein voluminöser Niederschlag ab, der mit heissem Wasser gut ausgewaschen und dann über Schwefelsäure getrocknet wurde. Es färbt sich am Licht braun und ist in Lösungsmitteln so gut wie unlöslich.

0,1885 gr. über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben 0,0949 gr. Ag, 0,0646 gr. H_2O und 0,2135 gr. CO_2.

Berechnet für $C_{11}H_{18}O_4Ag_2$		Gefunden	
Ag	50,46 %	Ag	50,34 %
C	30,84 %	C	30,87 %
H	3,73 %	H	3,803 %

Destillation der Hexylitaconsäure.

Um aus der Hexylitaconsäure die Hexylcitraconsäure darzustellen, wurde die Methode in Anwendung gebracht, die bei den niederen homologen Säuren gedient hatte.

Versuch I.

10 gr. der reinen Hexylitaconsäure wurden im Destillierkölbchen schwach erhitzt und das abgespaltene Wasser abdestilliert. Die Vorlage wurde dann gewechselt und die Substanz stärker erwärmt. Der Kolbeninhalt nahm hierbei zuerst eine gelbe Farbe an, die aber rasch dunkler wurde. Das Anfangs überdestillierende Oel war hellgelb gefärbt, in dem Masse jedoch wie die Temperatur stieg, zeigte das weitere Destillat dunklere Farbe. Ziemlich viel Kohle blieb als Rückstand.

Die vereinigten Destillate wurden hierauf mit Wasserdämpfen destilliert. Das übergehende, schwach sauer reagierende Wasser führte hellgelb gefärbte Oeltropfen mit sich, die sich am Boden der Vorlage ansammelten. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis das übergehende Wasser nicht mehr sauer reagierte, was etwa 3 Tage in Anspruch nahm. Zusatz von etwas Bimstein verhinderte das Schäumen der kochenden Flüssigkeit.

Alles Destillat wurde mit kohlensaurem Natrium neutralisiert und auf ein kleines Volumen auf dem Wasserbade eingeengt, wobei sich eine kleine Menge eines neutralen Körpers verflüchtigte. Beim Ansäuern der Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure entstand zunächst eine Trübung, welche aber wieder verschwand. Hierauf wurde mit Aether extrahiert und die Extracte über Schwefelsäure gestellt. Es hinterblieb eine strahlige Masse fast durchsichtiger Krystalle von ziemlich reiner Hexylcitraconsäure.

Versuch II.

Zu diesem Versuch wurden ebenfalls 10 gr. der reinen Hexylitaconsäure unter vermindertem Druck aus einer im

Paraffinbad befindlichen Kugelröhre destilliert. Bei 150° war alle Säure geschmolzen. Sie färbte sich kaum bei steigender Temperatur und bei 200° (Temp. des Paraffinbads) war sämmtliches Wasser überdestilliert. Die Vorlage wurde gewechselt und die Temperatur allmählich gesteigert. Bei 205° (Temp. des Paraffinbads) und 20 mm Atmosphärendruck destillierte jetzt ein farbloses, leicht bewegliches Oel über, der grösste Teil dagegen, unter sehr geringer Zersetzung, zwischen 205° und 210° (Temp. des Paraffinbades). Während der Operation wurden beständig Luftbläschen durch die geschmolzene Säure geleitet.

Ein Teil dieses Oels wurde bis auf 18° abgekühlt, wobei es sehr dickflüssig wurde, aber nicht krystallisierte. Es ist mit den meisten Lösungsmitteln mischbar und konnte auch so nicht krystallisiert erhalten werden.

Wie unten gezeigt wird, besteht es nicht aus dem reinen Anhydrid der Hexylitaconsäure, sondern aus einem Gemisch von Hexylita- und Hexylcitraconsäureanhydrid.

Trennung der Anhydride.

Das Gemisch der Anhydride wird mit etwa ein Liter Wasser in der Wärme gelöst, wobei dieselben durch Aufnahme von Wasser in die entsprechenden Säuren übergehen. Bei der darauffolgenden Destillation mit Wasserdämpfen spaltet sich die Hexylcitraconsäure in Wasser und Anhydrid, welches wie schon bemerkt mit Wasserdämpfen flüchtig ist, wogegen die Hexylitaconsäure als solche (s. S. 12) im Destillirgefäss zurück bleibt und nach dem Erkalten in feinen atlasglänzenden Schüppchen auskrystallisiert.

Das Destillat, mit dem zum grössten Teil ungelösten öligen Hexylcitraconsäureanhydrid, wurde mehrere Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, bis sich die Oeltropfen gelöst *)

*) Bei Gegenwart von Hexylitaconsäureanhydrid erfolgt die Lösung in kurzer Zeit, hingegen geht das reine Hexylcitraconsäureanhydrid erst nach längerem Kochen mit Wasser in Lösung. Das Hexylcitraconsäureanhydrid kann mit kaltem Wasser wochenlang stehen, ohne dass sich merkliche Mengen davon auflösen.

hatten. Nachdem sich das Hexylcitraconsäureanhydrid völlig aufgelöst hatte, wurde mit Barytwasser neutralisiert. Hierbei schied sich sofort ein dicker, weisser, voluminöser Niederschlag ab. Es wurde bis zum Sieden erhitzt und siedendheiss abfiltriert. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und das zurückbleibende Salz mit dem abfiltrierten vereinigt. Dieses Salz wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zersetzt und mit Aether extrahiert. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb, wie in Versuch I, eine Masse strahliger, fast durchsichtiger Krystalle von Hexylcitraconsäure zurück.

5,1655 gr. des Gemisches der Anhydride gaben 2,9052 gr. reine Hexylcitraconsäure vom Schmelzpunkt 129°—130°, entsprechend 2 6608 gr. oder 51,51 % Hexylitaconsäureanhydrid und 2,2782 gr. reiner Hexylcitraconsäure entsprechend 2,0731 gr. oder 40,13 % Hexylcitraconsäureanhydrid.

Hieraus ergibt sich, dass das Gemisch der Anhydride zum grössten Teil aus Hexylitaconsäureanhydrid bestand. Jedoch hängt die Ausbeute an Hexylcitraconsäure von der Art und Weise der Destillation ab: beim langsamen Destillieren unter vermindertem Druck erhält man mehr Citra-, beim raschen mehr Itaconsäure.

Ein Teil der fast reinen Hexylcitraconsäure wurde in Chloroform gelöst, Ligroïn zugesetzt, bis eine Trübung entstand und in einen kühlen Raum gestellt. Nach einigen Stunden hatten sich schöne Aggregate von feinen Nadeln an den Wänden des Gefässes abgesetzt. Dieselben schmolzen constant bei 86°.

0,2192 gr. dieser Säure gaben 0,4946 gr. CO_2 und 0,1685 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{18}O_4$		Gefunden	
C	61,68 %	C	61,53 %
H	8,41 %	H	8,54 %

Die Hexylitaconsäure ist in Wasser äusserst leicht löslich, lässt sich aber daraus in schönen grossen, fast durchsichtigen Drusen krystallisieren. In Chloroform löst sie sich ziemlich leicht, in Ligroïn, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist sie fast unlöslich.

Zur weiteren Characterisierung der Hexylcitraconsäure wurden folgende Salze dargestellt.

Hexylcitraconsaures Baryum.

Eine wässerige Lösung von Hexylcitraconsäure wurde mit Ammoniak genau neutralisiert, und mit Chlorbaryum versetzt. Ein weisser, voluminöser Niederschlag schied sich ab. Es wurde dann bis zum Sieden erhitzt, heiss abfiltriert und das Salz mit heissem Wasser ausgewaschen. Zur vollständigen Reinigung wurde dasselbe wieder in viel kaltem Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade eingeengt, wobei sich das Salz allmählich abschied.

Beim Erhitzen des lufttrockenenen Salzes im Luftbad auf 150° nahm das Gewicht nicht merklich ab.

I. 0,2725 gr. bei 150° getrocknetes Salz gaben 0,1891 gr. $BaSO_4$.
II. 0,2407 gr. bei 150° getrocknetes Salz gaben 0,1697 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_4Ba$		Gefunden	
		I.	II.
Ba 39,25 %	Ba	38,82 %	39,25 %

Das Hexylcitraconsaure Baryum ist in kaltem Wasser etwas leichter löslich als in warmem.

Hexylcitraconsaures Calcium.

Dieses Salz wurde ganz analog dem Baryumsalz dargestellt.

Das in der Wärme abgeschiedene Salz enthält ein Mol. Wasser; es ist ein weisses, seideglänzendes, voluminöses Pulver, welches in Wasser sehr schwer, in heissem und kaltem fast gleich löslich, in Alkohol so gut wie unlöslich ist.

0,1710 gr. lufttrocknes Salz verloren im Luftbade auf 130° erhitzt 0,0113 gr. H_2O und gaben 0,0857 gr. $CaSO_4$.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_4Ca$		Gefunden	
Ca	15,87 %	Ca	15,78 % | auf wasserfreies
1 Mol. H_2O	6,66 %	1 Mol. H_2O	6,50 % / Salz berechnet.

Silbersalz der Hexylcitraconsäure.

Die wässerige Lösung der Säure wurde mit Ammoniak genau neutralisiert, zum Sieden erhitzt und mit salpetersaurem Silber versetzt. Es schied sich sofort ein dicker, käsiger Niederschlag ab, der abfiltriert, mit heissem Wasser ausgewaschen und dann über Schwefelsäure im Dunkeln getrocknet wurde. Es ist lichtbeständig und in kaltem wie warmem Wasser so gut wie unlöslich.

Das zur Analyse benutzte Salz war im Luftbad bei 100° getrocknet worden und erwies sich bei dieser Temperatur beständig.

0,2252 gr. Salz gaben 0,2547 gr. CO_2, 0,0757 gr. H_2O und 0,1135 gr. Ag.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_4Ag_2$		Gefunden	
Ag	50,46 %	Ag	59,399 %
C	30,84 %	C	30,84 %
H	3,73 %	H	3,73 %

Hexylmesaconsäure.

Durch verdünnte Salpetersäure werden die Citraconsäuren in wenig guter Ausbeute in die Mesaconsäuren umgelagert.

Eine sehr gute Ausbeute an Aethylmesaconsäure erhielt Glaser (Dissert. Strbg. 1891) als er Aethylcitraconsäure in Chloroform löste, die berechnete Menge Brom zugab und die Lösung dem Lichte aussetzte. Es schieden sich nach einiger Zeit sternförmig gruppierte Nadeln von Aethylmesaconsäure ab, welche allmählich die ganze Flüssigkeit erfüllten. Eine entsprechende Umlagerung der Maleinsäure in Fumarsäure durch Brom war schon früher beobachtet worden.

Nach später ausgeführten Versuchen von Langworthy im hiesigen Laboratorium genügten schon geringe Mengen Brom, um die molekulare Umlagerung der Citraconsäure in Mesaconsäure zu veranlassen.

5 gr. der reinen Hexylcitraconsäure wurden in möglichst wenig wasserfreiem Chloroform gelöst, diese Lösung mit

einigen Tropfen Brom versetzt und dann dem Lichte ausgesetzt. Nach einigen Sekunden trat eine Trübung der Flüssigkeit ein. Wo das Licht am stärksten einwirkte, setzten sich sofort weisse Flocken ab, die nach und nach die ganze Flüssigkeit breiartig erfüllten. Dieselben wurden abfiltriert und mit Chloroform ausgewaschen. Das Filtrat war farblos. Beim nochmaligen Zusatz von Brom fielen unter Einwirkung des Lichtes wieder weisse Flocken, jedoch in geringer Menge aus. Das Filtrat hiervon wurde von Chloroform befreit und dann mit Wasserdämpfen destilliert. Hierbei gingen Oeltropfen über, welche das Vorhandensein an unveränderter Hexylcitraconsäure anzeigten. Im Destilliergefäss blieb etwas Hexylmesaconsäure zurück.

Die am Licht abgeschiedene Säure war bromfrei und fast ganz reine Hexylmesaconsäure. Zur Analyse wurde sie aus Wasser umkrystallisiert.

I. 0,2260 gr. Säure gaben 0,5086 gr. CO_2 und 0,1782 gr. H_2O.
II. 0,2525 gr. Säure gaben 0,5704 gr. CO_2 und 0,1942 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{18}O_4$			Gefunden I.	Gefunden II.
C	61,68 %	C	61,37 %	61,60 %
H	8,41 %	H	8,76 %	8,54 %

Bemerkenswert ist, dass die ersten Analysen zu wenig Kohlenstoff ergaben; sobald jedoch fein zerteiltes Kupferoxyd über die Säure im Schiffchen geschichtet wurde, stimmten die folgenden Analysen.

Die Ausbeute an Hexylmesaconsäure ist eine sehr günstige. Aus 5 gr. Hexylcitraconsäure wurden 4,661 gr. reine krystallisierte Hexylmesaconsäure erhalten und nur 0,339 gr. Hexylcitraconsäure wieder zurück gewonnen. Wird die letztere von der angewandten Menge in Abzug gebracht, so beträgt die Ausbeute an Hexylmesaconsäure 94,76 %.

Die Hexylmesaconsäure ist in kaltem Wasser äusserst schwer löslich. Aus der siedend heissen wässerigen Lösung fällt fast alle Säure in Form atlasglänzender Schüppchen aus, sobald die Temperatur nur wenige Grade unter den Siedepunkt gesunken ist. In Ligroïn ist sie so gut wie unlöslich,

in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und kaltem Benzol sehr schwer, in heissem Benzol leichter löslich. Sie schmilzt bei 153°—154°.

Baryumsalz der Hexylmesaconsäure.

Die Säure wurde in viel kochendem Wasser gelöst, mit kohlensaurem Baryum neutralisiert und nach dem Erkalten die Lösung vom überschüssigen kohlensauren Baryum abfiltriert, mit kaltem Wasser nachgewaschen und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zu kleinem Volumen eingedampft. Es schied sich nichts ab. Im Exsiccator trocknete die Lösung zu harten Krusten ein. Auf Zusatz von Alkohol zur wässerigen Lösung fällt das Salz aus. Die Löslichkeit in kaltem wie warmem Wasser ist fast dieselbe.

Das Gewicht der lufttrockenen Substanz blieb beim Erhitzen im Luftbade auf 130° nahezu constant.

0,1962 gr. Salz gaben 0,1305 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_4Ba$		Gefunden	
Ba	39,25 %	Ba	39,108 %

Das durch Alkohol abgeschiedene hexylmesaconsaure Baryum ist ein weisses Pulver.

Calciumsalz der Hexylmesaconsäure.

Dieses Salz wurde in derselben Weise wie das Baryumsalz dargestellt. Beim Eindampfen der abfiltrierten Lösung setzten sich warzenförmige Krystalle am Boden und an den Wänden des Gefässes ab. Dieselben lösten sich beim Erkalten der Mutterlauge wieder völlig auf. Das auskrystallisierte Salz wurde heiss abfiltriert und mit heissem Wasser ausgewaschen. Es ist in kaltem Wasser leichter löslich als in warmem und enthält 1 Mol. Krystallwasser.

0,2071 gr. lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen auf 130° im Luftbad 0,0136 gr. H_2O und hinterliessen 0,1935 gr. wasserfreies Salz, welches 0,1035 gr. $CaSO_4$ gab.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_4Ca$		Gefunden		
Ca	15,87 %	Ca	15,67 %	auf wasserfreies Salz berechnet.
1 Mol. H_2O	6,66 %	1 Mol. H_2O	6,56 %	

Hexylmesaconsaures Silber.

Die wässerige Lösung der Säure wurde mit Ammoniak neutralisiert und in der Wärme mit salpetersaurem Silber versetzt. Es schied sich sofort ein weisser, voluminöser, lichtempfindlicher Niederschlag ab. Das zur Analyse verwendete Salz wurde bei 100° im Luftbade getrocknet.

0,2112 gr. gaben 0,1065 gr. Ag, 0,2381 gr. CO_2 und 0,0731 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_4Ag_2$		Gefunden	
Ag	50,46 %	Ag	50,42 %
C	30,84 %	C	30,74 %
H	3,73 %	H	3,84 %

Ueberführung der Hexylcitraconsäure in Hexylitaconsäure.

Durch Kochen der Isopropylcitraconsäure (Burwell, Dissert. Strbg. 1892) und Isobutylcitraconsäure (Schirmacher, Dissert. Strbg. 1892) mit Wasser am Rückflusskühler konnten dieselben nur in geringer Menge in die entsprechenden Itaconsäuren übergeführt werden. Bei erhöhter Temperatur in zugeschmolzenem Rohr gehen sie fast quantitativ in die entsprechenden Itaconsäuren über.

0,5305 gr. reiner Hexylcitraconsäure wurden mit 100 ccm. Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre 10 Stunden lang auf 160° erhitzt. Beim Erkalten schieden sich seideglänzende Schüppchen von Hexylitaconsäure ab. Der Röhreninhalt wurde mit Wasserdämpfen destilliert. Das übergehende Wasser reagierte neutral. Demnach war alle Hexylcitraconsäure in die Hexylitaconsäure übergeführt worden. Aus 0,5305 gr. Hexylcitraconsäure wurden 0,5076 gr. (95,68 % entsprechend) Hexylitaconsäure erhalten.

Umlagerungsversuch mit Natronlauge.

A. Hexylcitraconsäure.

2,0099 gr. reiner Hexylcitraconsäure wurden mit 100 gr. einer 10 %igen Natronlauge 50 Stunden am Rückflusskühler im Kupferkolben gekocht, der Kolbeninhalt hierauf mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Aethers erstarrte der Rückstand; derselbe wurde mit Wasserdämpfen destilliert. Das übergehende Wasser reagierte sauer und führte Oeltropfen mit sich. Der Kolbeninhalt schied beim Erkalten Krystalle von Hexylitaconsäure ab, die abfiltriert und getrocknet wurden. Aus dem Filtrat konnte noch etwas Hexylitaconsäure durch Extrahieren mit Aether erhalten werden. Die gesammte Menge wog nach dem Trocknen über Schwefelsäure 0,808 gr. (40,29 % entsprechend). Das Destillat wurde mit Barytwasser neutralisiert, das sich abscheidende Baryumsalz mit Salzsäure zersetzt und die Säure mit Aether extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterblieb reine unveränderte Hexylitaconsäure, dem Gewicht nach 1,0715 gr. (53,31 % entsprechend).

B. Hexylmesaconsäure.

1,3105 gr. reiner Hexylmesaconsäure wurden mit 50 gr. einer 10 %igen Natronlauge 24 Stunden im Kupferkolben am Rückflusskühler gekocht. Der Kolbeninhalt wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahiert. Nach dem Entfernen des Aethers hinterblieb ein fester Körper. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen ging nichts saures über. Aus der im Destillierkolben zurückbleibenden Flüssigkeit wurde ein Körper erhalten, der weder den Schmelzpunkt der Hexylmesaconsäure noch den der Hexylitaconsäure besass, sondern bei 98°—105° schmolz. Dieser Körper bestand aus einem Gemisch von Säuren. Nach dem Auflösen in kochendem Wasser und Neutralisieren mit kohlensaurem Baryum schied sich ein schwer lösliches Salz ab, welches mit verdünnter Salzsäure zersetzt wurde, worauf Hexylitaconsäure mit Aether

extrahiert werden konnte. Aus dem Filtrat von diesem schwer löslichen Baryumsalz konnte reine unveränderte Hexylmesaconsäure zurückgewonnen werden.

Aus der angegebenen Menge Hexylmesaconsäure wurden 0,473 gr. d. h. 36 % Hexylitaconsäure erhalten.

C. Hexylitaconsäure.

Versuch I.

4,0165 gr. reiner Hexylitaconsäure wurden in 50 gr. einer 10 %igen Natronlauge gelöst und 50 Stunden lang gekocht, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahiert. Das bei der Destillation mit Wasserdämpfen übergehende Wasser reagierte neutral; die im Kolben zurückbleibende Flüssigkeit enthielt neben unveränderter Hexylitaconsäure, welche beim Erkalten auskrystallisierte, eine andere leichter lösliche Säure. Beim Einengen des Filtrats von der Itaconsäure schied sich diese zunächst als ein gelbes Oel ab. Dasselbe wurde mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Abdestillieren des Aethers der Rückstand ins Vacuum gebracht, worauf derselbe fest wurde. In Aether gelöst, schieden sich nach Zusatz von etwas Ligroïn in der Kälte nach einigen Stunden warzenähnliche Aggregate von Krystallen ab, welche, nachdem sie abfiltriert waren, mit Aether und dann mit Ligroïn gewaschen wurden. Aus 4,0165 gr. Hexylitaconsäure wurden 1,07 gr. (26,61 % entsprechend) der neuen Säure erhalten und 2,8070 gr. (69,88 %) Hexylitaconsäure unverändert zurückgewonnen.

Versuch II.

3,6772 gr. Hexylitaconsäure (als Natriumsalz) wurden mit der zehnfachen Menge einer 10 %igen Natronlauge 25 Stunden lang gekocht. Es waren 1,0167 gr. (27,72 % entsprechend) der neuen Säure entstanden und 2,5858 gr. (70,51 % entsprechend) Hexylitaconsäure unverändert geblieben.

Versuch III.

Hierbei wurden 4,1304 gr. reiner Hexylitaconsäure (als Natriumsalz) mit der zehnfachen Menge einer 20 %igen Na-

tronlauge 25 Stunden gekocht. Erhalten wurden 2,7083 gr. (65,57 % entsprechend) unveränderter Hexylitaconsäure und 1,3222 gr. (32,01 % entsprechend) neue Säure, also 5 % mehr als bei Versuch II.

Die neue Säure lässt sich aus Aetherligroïn, Benzolligroïn und Wasser umkrystallisieren, zeigt aber viel Neigung, sich in Form eines Oeles abzusondern. Sie löst sich in wenig heissem Wasser und scheidet sich, wenn die Lösung sehr concentriert war, beim Erkalten ölig ab; trifft man hingegen die richtige Verdünnung, so krystallisiert sie in Form körniger Aggregate aus. Aus Benzolligroïn erhält man feste Krusten.

Die auf die eine oder andere Weise krystallisierte Säure zeigte keinen glatten Schmelzpunkt, sie schmolz immer zwischen 70° und 74°. Sie wurde deshalb in das Calciumsalz übergeführt und nach Reinigung desselben wieder daraus abgeschieden, schmolz aber wie vorher. Es dürfte daher zwischen 70° und 74° die Säure unter Abspaltung von Wasser in ein Anhydrid übergehen.

I. 0,2115 gr. gaben 0,4739 gr. CO_2 und 0,1609 gr. H_2O.
II. 0,2451 gr. gaben 0,5494 gr. CO_2 und 0,1837 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{18}O_4$		Gefunden I.	Gefunden II.
C	61,68 %	61,08 %	61,13 %
H	8,41 %	8,45 %	8,32 %

Silbersalz der neuen Säure.

Dieses Salz wurde durch Fällen der mit Ammoniak neutralisierten wässerigen Lösung der Säure mit Silbernitrat als weisser, voluminöser Niederschlag erhalten. Es ist sehr schwer löslich in Wasser und lichtempfindlich.

0,2565 gr. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1286 gr. Ag, 0,2910 gr. CO_2 und 0,0868 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_4Ag_2$		Gefunden	
Ag	50,46 %	Ag	50,13 %
C	30,84 %	C	30,94 %
H	3,73 %	H	3,76 %

Aus der Elementaranalyse der Säure und ihres Silbersalzes geht hervor, dass sie zweibasisch und mit der Hexylitaconsäure isomerisch ist.

0,1622 gr. der neuen Säure wurden mit 15 ccm. Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre 6 Stunden lang auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich ein braunes Oel abgeschieden, welches beim gelinden Erwärmen wieder in Lösung ging. Zusatz von etwas fester Säure bewirkte, dass jetzt beim Erkalten warzige Aggregate auskrystallisierten, die zwischen 70° und 74° schmolzen. Die Säure war demnach bei dieser Behandlung unverändert geblieben.

Sie wurde dann aus einer knieförmig gebogenen Röhre langsam destilliert, wobei zuerst Wasser, dann unter starker Zersetzung einige Tropfen leicht gefärbten Oels übergingen. Das Oel wurde mit Wasserdämpfen destilliert. Es gingen kleine Oeltropfen einer Säure über, welche mit Barytwasser neutralisiert wurden. Ein schwer lösliches Salz schied sich ab, das durch Salzsäure zersetzt wurde. Die Säure wurde mit Aether extrahiert. Der Aether hinterlies beim Abdestillieren einen öligen, nach einigen Tagen fest werdenden Körper. Zu einer Analyse reichte die Menge desselben nicht aus. Dem Aussehen nach schien es Hexylcitraconsäure zu sein.

Bei den Anfangsgliedern der homologen Reihe, der Ita-, Citra- und Mesaconsäure wird durch Kochen mit Natronlauge die Itaconsäure zum Teil in Mesaconsäure, die Mesaconsäure zum Teil in Itaconsäure, die Citraconsäure in Itaconsäure und Mesaconsäure umgelagert; hingegen geht die Hexylcitraconsäure in Hexilitaconsäure, die Hexylmesaconsäure in Hexylitaconsäure über, doch gibt die Hexylitaconsäure keine Spur von Hexylmesaconsäure, sondern eine neue Säure, was bis jetzt noch in keinem Fall beabachtet worden war. Diese Säure bedarf jedoch noch der weiteren Untersuchung. Sie war augenscheinlich noch nicht ganz rein.

Reduction der drei isomeren Säuren.

Die Anlagerung von Wasserstoff an die gewöhnliche Ita-, Citra- und Mesaconsäure durch Natriumamalgam geht

schon in der Kälte vor sich. Bei den höheren Homologen dieser Säuren hängt die Reduction davon ab, ob die Lösung alkalisch oder sauer ist, ob sie in der Wärme oder in der Kälte vorgenommen wird.

Reduction der Hexylitaconsäure.

Versuch I.

2,0075 gr. reiner Hexylitaconsäure wurden während zwei Tagen bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumamalgam behandelt unter zeitweiligem Abstumpfen des sich bildenden Alkalis durch verdünnte Schwefelsäure. Hierauf wurde stark angesäuert und mit Aether extrahiert. Nach dem Abdestillieren des letzteren hinterblieb eine weisse krystallinische Masse. Aus der Lösung derselben in heissem Wasser schieden sich beim Erkalten seideglänzende Krystallschüppchen ab, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 129°—130° schmolzen und demnach aus unverändert gebliebener Hexylitaconsäure bestanden. Die Säure sowie die noch davon enthaltenden Mutterlaugen wurden wieder zusammengebracht und nun 4 $^1/_2$ Tage lang auf dem Wasserbade in schwach sauer gehaltener Lösung mit Natriumamalgam behandelt. Es waren jedoch keine merklichen Mengen der Säure verändert worden, denn von den angewandten 2,0075 gr. wurden 1,9424 gr. Hexylitaconsäure vom Schmelzpunkt 127°—130° zurückgewonnen.

Versuch II.

2 gr. Hexylitaconsäure wurden während sechs Tagen bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung von Natriumamalgam unterworfen und zwar in stark alkalischer Lösung, denn das Neutralisiren des sich bildenden Alkalis durch Schwefelsäure unterblieb hier. Die Lösung wurde dann mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis sie nur noch schwach alkalisch war, auf dem Wasserbade eingeengt, nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren desselben

blieb eine weisse krystallinische Masse zurück, welche in heissem Wasser gelöst wurde. Beim Erkalten schieden sich seideglänzende Schüppchen vom Schmelzpunkt 125° — 128° ab, die Menge betrug 1,9613 gr. Der um einige Grade erniedrigte Schmelzpunkt deutet darauf hin, dass die zurückgewonnene Hexylitaconsäure nicht rein war, sondern eine andere Säure in geringer Menge beigemengt enthielt. Das Behandeln mit Natriumamalgam wurde weiter 8 Tage lang auf dem Wasserbade bei schwach alkalisch gehaltener Lösung fortgesetzt. Nachdem hierauf angesäuert und mit Aether extrahiert worden war, blieb nach dem Abdestillieren desselben eine dickflüssige bald erstarrende Masse zurück, welche in heissem Wasser gelöst wurde. Beim Erkalten trübte sich die anfangs klare Flüssigkeit, worauf sich kleine Krystallschüppchen abschieden, die nach dem Trocknen den constanten Schmelzpunkt 90°—91° hatten.

Diese Säure ist in Wasser, Chloroform, heissem Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht; in kaltem Benzol und Schwefelkohlenstoff ziemlich schwer; in kaltem und heissem Ligroïn äusserst schwer löslich.

0,1619 gr. Säure gaben 0,3619 gr. CO_2 und 0,1362 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{20}O_4$		Gefunden	
C	61,11 %	C	61,96 %
H	9,25 %	H	9,34 %

Die Analyse zeigte, dass diese Säure zwei Atome Wasserstoff mehr enthielt als die Hexylitaconsäure. Diese war demnach in Heptylbernsteinsäure übergegangen.

Salze der Heptylbernsteinsäure.

Baryumsalz.

Es wurden 1,0785 gr. Säure in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisiert und dann Chlorbaryum zugesetzt. Das Baryumsalz fiel als weisser, käsiger, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag aus. Das Gewicht des lufttrockenen

Salzes blieb beim Erhitzen im Luftbad auf 130° nahezu constant.

0,2345 gr. des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,1543 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{11}H_{18}O_4Ba$		Gefunden	
Ba	39,03 %	Ba	38,689 %

Calciumsalz.

Dieses Salz wurde auf ähnliche Weise dargestellt. Es ist ein leichtes, weisses Pulver, das sich in Wasser und Alkohol äusserst schwer löst.

I. 0,2608 gr. des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,1370 gr. $CaSO_4$.

Berechnet für $C_{11}H_{18}O_4Ca$		Gefunden	
Ca	15,74 %	Ca	15,45 %

II. 0,2702 gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen auf 130° 0,0188 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{18}O_4Ca + H_2O$		Gefunden	
1 Mol. H_2O	6,61 %	1 Mol. H_2O	6,95 %

Das Salz enthält demnach ein Molekül Wasser.

Silbersalz.

Aus der wässerigen Lösung der Heptylbernsteinsäure, welche mit Ammoniak genau neutralisiert und zum Sieden erhitzt worden war, fiel auf Zusatz von salpetersaurem Silber das Silbersalz als weisser, käsiger Niederschlag aus. Es wurde über Schwefelsäure und dann bei 100° im Luftbad getrocknet.

0,2355 gr. gaben 0,1183 gr. Ag, 0,2629 gr. CO_2 und 0,0910 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{18}OAg_2$		Gefunden	
Ag	50,23 %	Ag	50,23 %
C	30,69 %	C	30,44 %
H	4,18 %	H	4,29 %

Das heptylbernsteinsaure Silber ist in Wasser fast unlöslich. Am Licht färbt es sich etwas.

Reduction der Hexylcitraconsäure.

Versuch I.

1,0165 gr. Hexylcitraconsäure wurden in Wasser gelöst und 2 ½ Tage lang auf dem Wasserbad mit Natriumamalgam digeriert, ohne das entstandene Alkali abzustumpfen. Die nach dem Ansäuren mit Salzsäure durch Ausschütteln mit Aether gewonnene Säure war eine weisse, krystallinische Masse, die über Schwefelsäure getrocknet wurde. Sie wurde dann in heissem Wasser gelöst, worauf beim Erkalten sich Krystallschüppchen abschieden, die nach dem Trocknen den constanten Schmelzpunkt 90°—91° hatten.

Aus der angegebenen Menge wurden 0,9944 gr. (97,81 %) Säure erhalten.

Versuch II.

1,0 gr. Hexylcitraconsäure wurde genau so behandelt wie in Versuch I, nur dass die Behandlung mit Natriumamalgam zwei Tage lang statt fand.

Aus 1,0 gr. Hexylcitraconsäure wurden 0,9630 gr. (96,30 %) der bei 90°—91° schmelzenden Säure erhalten.

Versuch III.

1,5019 gr. Hexylcitraconsäure wurden in schwach alkalischer Lösung mit Natriumamalgam während 1 ½ Tage behandelt. Im übrigen wurde dieser Versuch genau so ausgeführt wie die vorhergehenden. Aus der angegebenen Menge Hexylcitraconsäure wurden 1,4343 gr. (95,49 %) der bei 90°—91° schmelzenden Säure erhalten.

Ob die vollständige Umwandlung schon in kürzerer Zeit vor sich geht, wurde nicht ermittelt.

Die Analyse der bei 90°—91° schmelzenden Säure zeigte, dass sie zwei Atome Wasserstoff mehr enthielt als die Hexylcitraconsäure.

I. 0,2492 gr. Säure gaben 0,5563 gr. CO_2 und 0,2067 gr. H_2O.
II. 0,2254 gr. Säure gaben 0,5042 gr. CO_2 und 0,1880 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{20}O_4$		Gefunden I.	Gefunden II.
C 61,11 %	C	60,88 %	61,006 %
H 9,25 %	H	9,21 %	9,26 %

Diese Säure ist identisch mit der aus der Hexylitaconsäure durch Reduction erhaltenen Heptylbernsteinsäure.

Reduction der Hexylmesaconsäure.

0,5040 gr. in Wasser suspendierter Hexylmesaconsäure wurden durch Natriumamalgam zur Lösung gebracht und 4 ½ Tage (ob die Reduction in kürzerer Zeit erfolgt wurde nicht ermittelt) auf dem Wasserbade mit Natriumamalgam digeriert, wobei die gebildete Natronlauge von Zeit zu Zeit mit verdünnter Schwefelsäure abgestumpft wurde, so dass die Flüssigkeit stets nur schwach alkalisch war. Nach dem Ansäuren mit verdünnter Schwefelsäure, Ausschütteln mit Aether und Abdestillieren desselben, hinterblieb ein weisser, krystallinischer Körper, welcher aus wässeriger Lösung in Form weisser Schüppchen krystallisierte und den Schmelzpunkt (90°—91°) der aus der Hexylita- und Hexylcitraconsäure erhaltenen Heptylbernsteinsäure hatte. Gegen Lösungsmittel verhält sie sich genau so. Wie die Analyse zeigt, hatten sich an die Hexylmesaconsäure zwei Atome Wasserstoff angelagert.

0,1377 gr. Säure gaben 0,3083 gr. CO_2 und 0,1155 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{20}O_4$		Gefunden
C 61,11 %	C	61,06 %
H 9,25 %	H	9,31 %

Aus der angegebenen Menge Hexylmesaconsäure wurden 0,4592 gr. (91,11 %) Heptylbernsteinsäure erhalten.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Hexylitaconsäure.

An die gewöhnliche Itaconsäure und einige Homologen derselben war es gelungen Bromwasserstoff direct anzulagern,

wobei die Itamonobrombrenzweinsäure, beziehungsweise deren Homologen entstanden. Diese Säuren gehen beim Kochen mit Wasser in die entsprechenden Paraconsäuren über.

2 gr. Hexylitaconsäure wurden mit etwa 20 ccm. conc. bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in einer zugeschmolzenen Röhre drei Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es war keine Veränderung eingetreten. Bei 32stündigem Erhitzen in siedendem Wasser ging der grösste Teil der Säure unter starker Bräunung in Lösung, beim Erkalten krystallisierte ein Körper aus, der nachdem er von der Flüssigkeit getrennt worden war, mit Chloroform gewaschen und aus Wasser umkrystallisiert wurde. Es war unverändert gebliebene Hexylitaconsäure.

Die braune Flüssigkeit blieb sechs Wochen lang über Schwefelsäure neben Kali stehen, wonach sich aus dem geringen braun gefärbten, flüssigen Rückstand nur wenige kleine Krystallagregate abgeschieden hatten. Alles wurde mit viel Wasser drei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, um das etwa vorhandene Bromwasserstoffadditionsproduct in die entsprechende Paraconsäure überzuführen. Beim Erkalten schied sich auch in der That Hexylparaconsäure ab.

Aus 2 gr. Hexylitaconsäure wurden 0,1380 gr. unveränderter Hexylitaconsäure zurückgewonnen und 1,683 gr. Hexylparaconsäure erhalten. Die Hexylitaconsäure war also durch Bromwasserstoff zum grössten Teil in die Hexylitamonobrombrenzweinsäure übergeführt worden.

Eine isomere Lactonsäure war nicht entstanden.

Burwell glaubt, dass seine isomere Lactonsäure durch Umlagerung entstanden sei.

Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf die Hexylitaconsäure.

2 gr. Säure wurden mit 10 ccm. conc. bei 0° gesättigter Chlorwasserstoffsäure in einer zugeschmolzenen Röhre sechs Stunden lang in siedendem Wasser erhitzt. Beim Erkalten hatte sich eine graue, dickflüssige Schicht abgesetzt, welche beim Schütteln krystallinisch wurde. Der feste Körper wurde

auf ein Filter gebracht, mit Eiswasser ausgewaschen, über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet und dann in heissem Schwefelkohlenstoff gelöst. Beim Erkalten schieden sich Krystallwärzchen ab. Diese schmolzen zwischen 90° und 95°. Auch nach wiederholtem Umkrystallisieren zeigten sie keinen glatten Schmelzpunkt. Es lag ohne Zweifel ein Gemenge verschiedener Säuren vor.

Zur Chlorbestimmung wurden 0,2232 gr. davon mit Natriumamalgam behandelt und das Chlor mit Silbernitrat aus salpetersaurer Lösung ausgefällt. Der Niederschlag von Chlorsilber wog 0,0316 gr.

Berechnet für $C_{11}H_{19}O_4Cl$		Gefunden	
Cl	14,17 %	Cl	5,74 %

Ein anderer Teil des Säuregemisches wurde mit Wasser am Rückflusskühler längere Zeit gekocht. Beim Erkalten schieden sich Krystallschüppchen ab, die kein einheitliches Aussehen hatten. Sie wurden abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und mit der noch aus dem Filtrat erhaltenen Säure vereinigt. Durch Neutralisieren mit Ammoniak fiel auf Zusatz von Chlorcalcium ein schwer lösliches Salz aus, woraus sich beim Ansäuern eine Säure abschied, die sich nach weiteren Untersuchungen als unveränderte Hexylitaconsäure erkennen lies. Das Filtrat vom Calciumsalz schied auf Zusatz von Salzsäure eine Säure ab, welche als Hexylparaconsäure erkannt wurde.

Bei der Behandlung der Hexylitaconsäure mit Chlorwasserstoffsäure war Hexylitamonochlorbrenzweinsäure entstanden, die beim Kochen mit Wasser in die Hexylparaconsäure übergeführt wurde, jedoch war der grösste Teil der Hexylitaconsäure unverändert geblieben, was die ausgeführte Chlorbestimmung ersehen lässt. Etwa ein Drittel der angewandten Hexylitaconsäure war in Hexylparaconsäure übergeführt worden.

Schluss.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind folgende:

1. Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf den Aethylester der Hexylparaconsäure und nachherige Verseifung mit Natronlauge entsteht das Natriumsalz der Hexylitaconsäure neben dem Natriumsalz einer zweiten Säure, deren nähere Untersuchung ich mir vorbehalte.

2. Unterwirft man die Hexylitaconsäure der trockenen Destillation, so wird zum Teil das Anhydrid dieser Säure, zum Teil das der Hexylcitraconsäure erhalten.

3. Die Hexylcitraconsäure geht schon durch sehr geringe Mengen Brom bei Lichteinwirkung in die Hexylmesaconsäure über.

4. Beim Erhitzen der Hexylcitraconsäure mit Wasser auf 160° geht sie fast quantitativ in die Hexylitaconsäure über. Beim Kochen mit Natronlauge vollzieht sich die Umwandlung ebenfalls, aber weniger gut. Die Hexylmesaconsäure mit Natronlauge gekocht gibt ebenfalls Hexylitaconsäure. Bei gleicher Behandlung mit Natronlauge bleibt die Hexylitaconsäure grösstenteils unverändert, ein kleinerer Teil lagert sich dabei in eine neue, wahrscheinlich isomere Säure um.

5. Durch Natriumamalgam gehen die Hexylita-, Hexylcitra- und Hexylmesaconsäure in dieselbe Heptylbernsteinsäure über und zwar die Hexylcitra- am leichtesten, die Hexylitaconsäure am schwierigsten.

6. Die Hexylitaconsäure lagert beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure oder Chlorwasserstoffsäure auf 100° Bromwasserstoff resp. Chlorwasserstoff an und geht dabei in die Hexylitamonobrom- bezw. Hexylitamonochlorbrenzweinsäure über. Die beiden letzteren geben beim Kochen mit Wasser Hexylparaconsäure. Eine isomere Paraconsäure wurde nicht aufgefunden.

LEBENSLAUF.

Ich William Denick Hoeffken wurde am 7. Februar 1866 zu Norwood, Minnesota, Vereinigte Staaten von Nord-Amerika, als Sohn des Gutsbesitzers Henry Hoeffken geboren. Bis zu meinem 15. Jahre besuchte ich die District school in Benton Township, dann das „Curtiss College“ in Minneapolis. 1882 wurde ich Apothekerlehrling. 1885—1887 studierte ich im „St. Louis College of Pharmacy“, Chemie, Physik, Botanik, Pharmacognosie, Pharmacie u. s. w. Das wissenschaftlich-pharmaceutische Examen bestand ich in St. Louis, das pharmaceutische Staats-Examen im Staate Minnesota. Nachdem ich bis Herbst 1888 in Minneapolis Apotheker gewesen war, besuchte ich die Universität Strassburg, der ich zur Zeit noch als Studierender angehöre.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren: Fittig, Rose, Kohlrausch, Graf zu Solms-Laubach, Zacharias, Bücking, Benecke, Flückiger, Ziegler, Windelband, Knapp, Merkel, Gerland und Michaelis, sowie die Herren Privatdocenten: Wolff, Hallwachs, Wiener, Wortmann und Thierfelder.

Allen genannten Herren spreche ich an dieser Stelle meinen bleibenden Dank aus.